

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-140168

(43)公開日 平成11年(1999)5月25日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 G 61/02

C 0 8 G 61/02

C 0 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

Z

19/38

19/38

G 0 2 F 1/13

5 0 0

G 0 2 F 1/13

5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平9-316655

(22)出願日

平成9年(1997)11月4日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成9年5月10日  
 社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集46巻3  
 号」に発表

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 山本 隆一

神奈川県横浜市緑区荏田南4丁目26番18号

(74)代理人 弁理士 佐伯 憲生

(54)【発明の名称】 ポリ(置換ビフェニレンビニレン)類及びその製造法

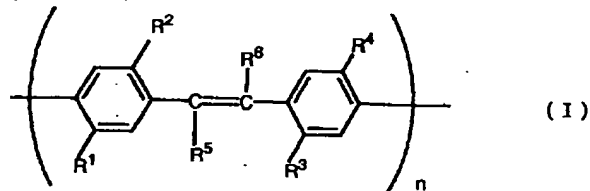
(57)【要約】 (修正有)

【課題】 本発明は、優れた耐熱性を有し、有機溶媒に可溶で、電気化学的レドックス反応に対し活性な優れた蛍光特性、及び、液晶性を示すポリ(置換ビフェニレン

ビニレン)類に関する。

【解決手段】 本発明は、次式(I)：

【化1】



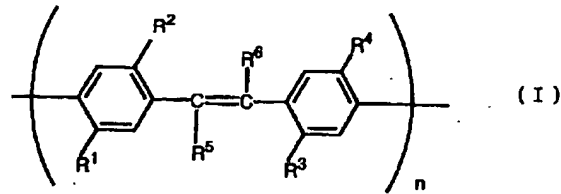
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一又は異なって水素原子又はフェニル環の置換基を示し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は同一又は異なって水素原子、アルキル基又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、nは重合度を示す。但し、R<sup>1</sup>、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>が同時に水素原子である場合を除く。)で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類、それらの製造方法、及びそれらを含む発光組成物並びに液晶組成物に関する。

【特許請求の範囲】

\*【化1】

【請求項1】 次式(I)：



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は同一又は異なって水素原子又はフェニル環の置換基を示し、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は同一又は異なって水素原子、アルキル基又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、 $n$ は重合度を示す。但し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ が同時に水素原子である場合を除く。)で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類。

【請求項2】  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ が、同一又は異なって水素原子又は炭素数1～30のアルキル基である請求項1に記載のポリ(置換ビフェニレンビニレン)類。

【請求項3】  $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ が同時に水素原子であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ が同一又は異なってフェニル環の置換基

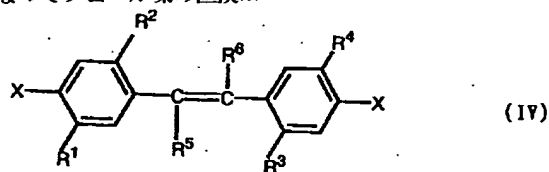
10※基である請求項1又は2に記載のポリ(置換ビフェニレンビニレン)類。

【請求項4】  $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ が炭素数1～30のアルキル基又はフェニル基であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ が同時に水素原子である請求項1又は2に記載のポリ(置換ビフェニレンビニレン)類。

【請求項5】 クロロホルム中の蛍光収率が20%以上である、請求項1～4のいずれかに記載のポリ(置換ビフェニレンビニレン)類。

【請求項6】 次式(IV)：

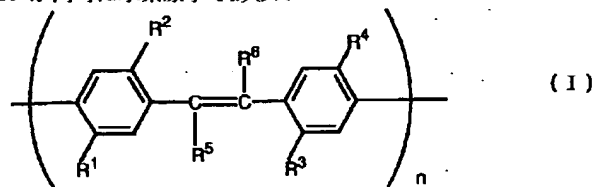
【化2】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は同一又は異なって水素原子又はフェニル環の置換基を示し、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は同一又は異なって水素原子、アルキル基又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、 $\text{X}$ はハロゲン原子を示す。但し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ が同時に水素原子である★

30★場合を除く。)で表されるジハロゲン化合物を金属又は金属化合物の存在下に脱ハロゲン化カップリングさせることによる、次式(I)

【化3】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は同一又は異なって水素原子又はフェニル環の置換基を示し、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は同一又は異なって水素原子、アルキル基又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、 $n$ は重合度を示す。但し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ が同時に水素原子である場合を除く。)で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類の製造方法。

【請求項7】 金属化合物が0価のニッケルである請求項6に記載の製造方法。

☆【請求項8】  $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ が水素原子である請求項6又は7に記載のポリ(置換ビフェニレンビニレン)類の製造方法。

【請求項9】  $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ がアルキル基又は置換基を有してもよいフェニル基である請求項6又は7に記載のポリ(置換ビフェニレンビニレン)類の製造方法。

【請求項10】 請求項1から5までのいずれかに記載のポリ(置換ビフェニレンビニレン)類を含有してなる

☆50 発光性組成物。

【請求項11】 請求項1から5までのいずれかに記載のポリ(置換ビフェニレンビニレン)類以外的高分子化合物をさらに含有してなる請求項10に記載の発光組成物。

【請求項12】 請求項1から5までのいずれかに記載のポリ(置換ビフェニレンビニレン)類を含有してなる液晶組成物。

【請求項13】 請求項1から5までのいずれかに記載のポリ(置換ビフェニレンビニレン)類以外の液晶化合物をさらに含有してなる請求項12に記載の液晶組成物。

【請求項14】 請求項10から13に記載の発光性組成物又は液晶組成物を含有してなる光学製品。

【請求項15】 光学製品が電子部品である請求項14に記載の光学製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた耐熱性を有し、有機溶媒に可溶で、電気化学的レドックス反応に対し活性で、優れた蛍光特性を示すポリ(置換ビフェニレンビニレン)類、その製造方法、及び、それを含有してなる発光組成物並びに液晶組成物に関する。

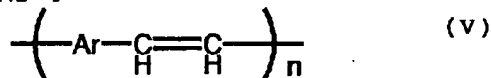
【0002】

【従来の技術】近年、電子材料や光学材料として種々のフォトルミネッセンス化合物が使用されてきている。これらのフォトルミネッセンス化合物として、例えば、次\*

\*式(V)

【0003】

【化4】

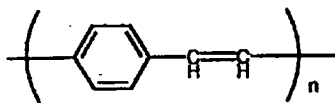
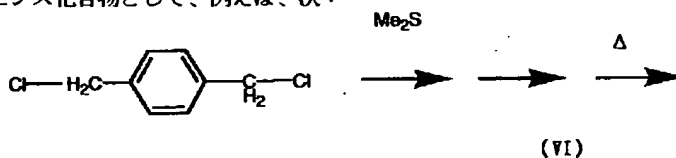


【0004】(式中、Arはパラフェニレン、チオフェン-2、5-ジイル基、ピリジン-2、5-ジイル基等のアリーレン基を示し、nは重合度を示す。)で表されるポリ(アリーレンビニレン)類などが知られている。これらのポリ(アリーレンビニレン)類は、導電性を有し、また蛍光を示す材料として注目されている。特に、電圧印加下に発光を示すエレクトロルミネッセンス材料として注目されている(例えば、雑誌「高分子」、45巻、344頁(1996年)、雑誌「高分子加工」、45巻、338頁(1996年)参照)。

【0005】一般に、高効率のフォトルミネッセンス(光照射下の発光)を示すものは、エレクトロルミネッセンス材料としても良い発光性を示す傾向がある。しかし、これらのポリ(アリーレンビニレン)類は、溶解性が低かったり、耐熱性に劣ったり、蛍光等の発光効率が低いなどの問題を有していた。

【0006】また、このようなポリ(アリーレン)型ポリマーの合成法としては、次式(VI)

【化5】



【0007】で示されるように、ベンジルククロライド誘導体をジメチルスルフィドを用いてスルホニウム化し、これを塩基の存在に重合した後、残ったスルホニウムクロライドを脱離させるなどの前駆体ポリマーを経由する方法(例えば、雑誌「Polymer News」、14巻、234頁(1989年)、雑誌「海外高分子研究」、1988年9号、10頁参照)やウイティヒ反応(Wittig反応)を用い合成する方法(例えば、雑誌「J. Am. Chem. Soc.」、117巻、7112頁(1995))や、ジハロゲン化アリール化合物とビニル化合物をパラジウムの存在下に反応させる方法(エーグレイナーら、「ポリマー」、第32巻10号、第1857頁(1991年)(A.Greiner, et al., POLYMER, 32(10), 1857, 1991))などが知られている。※50

※しかし、これらの公知の合成法は、モノマーの入手が困難であったり、該重合反応に適用できるモノマーの種類が限られるなどの合成化学上の問題を有していた。

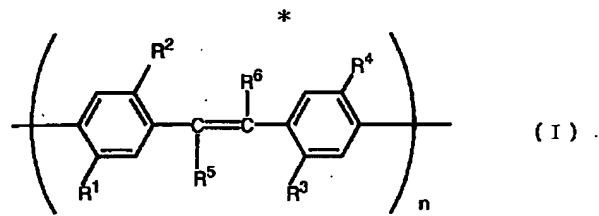
【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの状況のもと、簡便に入手し得るモノマーを用い、望ましくは適応範囲の広い重合法を用いて、可溶性で、望ましくは耐熱性を有し、蛍光の発光効率のよいポリ(アリーレンビニレン)型重合体を得、また発光性物質として用いることを目的としている。さらに、本発明者らは、これらの高分子物質が液晶性を有することを見出し、これらの高分子物質からなる液晶性組成物を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、次式 (I) : \*【化6】

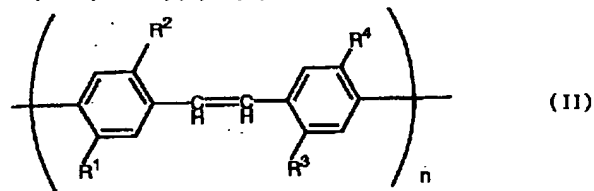
【0010】



【0011】(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は同一又は異なつて水素原子又はフェニル環の置換基を示し、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は同一又は異なつて水素原子、アルキル基又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、 $n$ は重合度を示す。但し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ が同時に水素※原子である場合を除く。)で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類に関し、詳細には、次式 (II)

【0012】

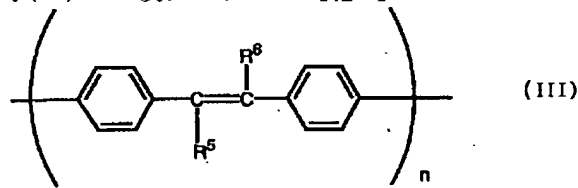
【化7】



【0013】(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は同一又は異なつて水素原子又はフェニル環の置換基を示し、 $n$ は重合度を示す。但し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ が同時に水素原子である場合を除く。)で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類、即ち、前記式 (I) の $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ が★

【0014】

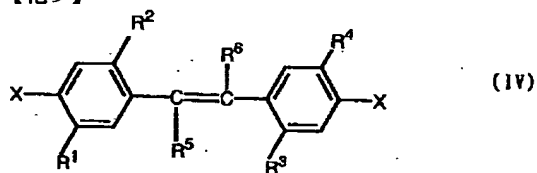
【化8】



【0015】(式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は同一又は異なつて水素原子、アルキル基又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、 $n$ は重合度を示す。但し、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ が同時に水素原子である場合を除く。)で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類に関する。本発明は、クロロホルム中の蛍光収率が20%以上である、前記式 (I)、(II)、又は、(III) で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類に関する。さらに本発明は、次式 (IV) :

【0016】

【化9】



【0017】(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は同一又は異なつて水素原子又はフェニル環の置換基を示し、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は同一又は異なつて水素原子、アルキル基又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、 $\text{X}$ はハロゲン原子を示す。但し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ が同時に水素原子である場合を除く。)で表されるジハロゲン化合物を金属又は金属化合物の存在下に脱ハロゲン化カップリングさせることによる、前記式 (I) で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類の製造方法に関し、詳細には、前記金属又は金属化合物が0価のニッケルである前記の製造方法に関する。また、本発明は、前記式 (II)、又は、(III) で表される前記のポリ(置換ビフェニレンビニレン)類の製造方法に関する。

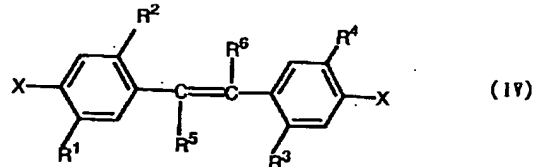
☆なつて水素原子又はフェニル環の置換基を示し、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は同一又は異なつて水素原子、アルキル基又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、 $\text{X}$ はハロゲン原子を示す。但し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ が同時に水素原子である場合を除く。)で表されるジハロゲン化合物を金属又は金属化合物の存在下に脱ハロゲン化カップリングさせることによる、前記式 (I) で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類の製造方法に関し、詳細には、前記金属又は金属化合物が0価のニッケルである前記の製造方法に関する。また、本発明は、前記式 (II)、又は、(III) で表される前記のポリ(置換ビフェニレンビニレン)類の製造方法に関する。

【0018】本発明は、前記式 (I)、(II)、又は、(III) で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類を含有してなる発光性組成物に関する。また、本発明は、前記式 (I)、(II)、又は、(III) で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類、好ましくは前記式 (II) で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類を含有してなる液晶組成物に関する。さらに、本発明

は、前記の発光性組成物又は液晶組成物を含有してなる光学製品に関し、好ましくは、当該光学製品が電子部品である光学製品に関する。

【0019】本発明の前記式(I)、又は、(II)で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類の置換基の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、又は、 $R^4$ としては、水素原子の他に、炭素数が1~30、好ましくは1~15、より好ましくは4~10の直鎖又は分鎖したアルキル基、炭素数が2~30、好ましくは2~15、より好ましくは4~10の直鎖又は分鎖したアルケニル基、炭素数が2~30、好ましくは2~15、より好ましくは4~10の直鎖又は分鎖したアルキニル基などの脂肪族炭化水素基、炭素数が4~30、好ましくは4~15、より好ましくは4~10の1個以上の環式基を有する飽和又は不飽和の環式炭化水素基、炭素数が6~30、好ましくは6~15、より好ましくは6~10の1個以上の6員芳香環を有する芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基、水酸基、炭素数が1~30、好ましくは1~15、より好ましくは4~10の前記した炭化水素基で置換されている水酸基(例えば、アルコキシ基、アルケニルオキシ基など)、アミノ基、炭素数が1~30、好ましくは1~15、より好ましくは4~10の前記下炭化水素基で置換されているアミノ基などを挙げることができるが、直鎖又は分鎖したアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数が4~10の直鎖又は分鎖したアルキル基を挙げることができる。

【0020】本発明の前記式(I)、又は、(II)で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類の置換基の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、又は、 $R^4$ をより具体的に例示すれば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -オクチル基、ビニル基、プロペニル基、ベンジル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基などが挙げられ、これらのうちでは、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -オクチル基などが好ましく、\*



【0026】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は同一又は異なって水素原子又はフェニル環の置換基を示し、 $R^5$ 、 $R^6$ は同一又は異なって水素原子、アルキル基又は置換基を有してもよいフェニル基を示し、Xはハロゲン原子を示す。但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ が同時に水素原子である場合を除く。)で表されるジハロゲン化※

\*溶解性の観点からは炭素数4以上のものがより好ましい。

【0021】本発明の前記式(I)又は(II)で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類のフェニル環の置換基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、又は、 $R^4$ は、置換基 $R^5$ 及び $R^6$ が水素原子でない場合には無くてもよい(即ち、これらが同時に水素原子の場合。)が、各々1~4個、好ましくは1~2個有するほうがよい。

【0022】本発明の前記式(I)又は(III)で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類の置換基の $R^5$ 又は $R^6$ としては、水素原子、アルキル基又は置換基を有してもよいフェニル基が挙げられる。アルキル基としては炭素数が1~30、好ましくは1~15、より好ましくは1~10の直鎖又は分鎖したアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -オクチル基などが挙げられる。また、フェニル基の置換基としては、本発明の光学特性を阻害するものでない限り特に制限はなく、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基などが挙げられる。フェニル基はこれらの置換基を有してもよいが、無置換のフェニル基も好ましい。

【0023】本発明の前記式(I)、(II)、又は、(III)のポリ(置換ビフェニレンビニレン)類の重合度nには、特に制限はないが、溶液中よりのキャスト等により成膜した場合に強度のある膜が得られるためには、nが3以上であることが好ましく、より好ましくはnが5以上である。また、エレクトロルミネッセンス装置の作成には、用いる材料を真空蒸着法等により真空中で基盤上に堆積させるためには、分子量があまり大きくなくおよそ5000以下であることが望ましい。

【0024】本発明の前記式(I)で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類は公知の種々の方法に準じて製造することもできるが、以下に示す方法により有利に製造することができる。即ち、次式(IV)：

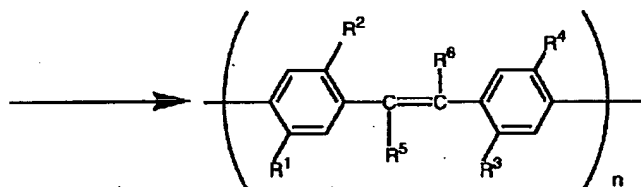
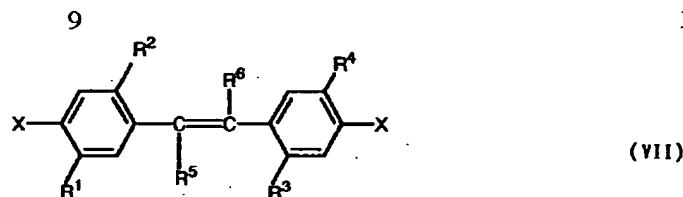
【0025】

【化10】

※物を金属又は金属化合物の存在下に脱ハロゲン化カップリングさせることにより製造することができる。これを反応式で示すと次の反応式(VII)

【0027】

【化11】



【0028】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $X$ 、及び、 $n$ は前記したものを示す。)で表される。このような、脱ハロゲン化重合は多種のモノマーで進行することが知られており(雑誌「高分子」、46巻、68頁(1997)参照)、これに準じた反応条件で行うことができる。同様な方法で、生成物に対応した原料ジハロゲン化物を使用することにより、前記式(II)、又は、(III)で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類を製造することができる。

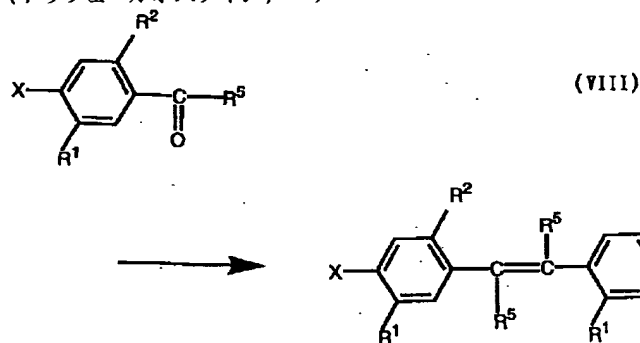
【0029】前記式(IV)におけるハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素などの脱離可能なものが挙げられる。また、金属又は金属化合物としては、脱ハロゲン化作用を有するものであれば特に制限はなく、例えば、マグネシウム、亜鉛、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、鉄、アルミニウム、インジウム、錫等の金属、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッ\*

\*ケル( $Ni(PPh_3)_4$ )、テトラカルボニルニッケル( $Ni(CO)_4$ )、2,2'-ビピリジル(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル、ビス(o-フェナントロリン)ニッケル、ビス(トリフェニルホスフィン)ジカルボニルニッケルなどのゼロ価ニッケル化合物が挙げられる。これらのうちの、ゼロ価ニッケル錯体の使用は特願昭63-159635号に記載されている方法に準じて行うことができるし、マグネシウムは特願昭51-072322号の記載に、また、亜鉛は特願昭60-075869号に記載の方法に準じて使用することができる。

【0030】前記した製造方法における原料となる前記の式(IV)で表される化合物は、公知の方法により製造することができる。例えば、このうちの対象体のものは、次式(VIII)で示される反応式

【0031】

【化12】



【0032】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$ 、及び、 $X$ は前記したものを示す。)で示されるマックマリー還元(McMurry還元(「有機化学用語事典」344頁、朝倉書店刊(1990年)))によって容易に製造することができる。

【0033】本発明の式(I)で示されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類、特に、式(II)で示されるベンゼン環に2個のアルキル基を有するポリマーは、有機\*

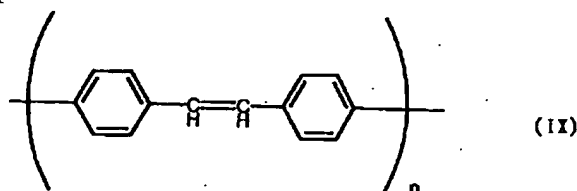
40※溶媒に可溶であり、クロロホルム中で20%以上の高い蛍光収率を示す、極めて有用なものである。一方、前記式(I)の置換基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、及び、 $R^6$ が同時に水素原子である場合の化合物、即ち、次式(I'X)

【0034】

【化13】

11

12



【0035】(式中、 $n$ は重合度を示す。)で表されるポリ(ビフェニレンビニレン)は、低い溶解性しか示さず、膜等に成型することが困難であった。したがって、本発明は溶解性が極めて改善され、膜等を容易に成型することができる前記式(I)、特に、式(II)、及び、(III)で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類を提供するものである。さらに、本発明のこれらの式で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類は、前記の反応式(VIII)の反応により容易に入手可能なモノマーを用い、式(VII)の重合反応により容易に製造することができるものである。

【0036】さらに、本発明の式(I)で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類、特に、ビニレン部分の炭素原子の置換基 $R^5$ 及び $R^6$ が水素原子である式(I)で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類は、有機溶媒に対する溶解性が優れているのみならず、蛍光収率においても優れた性質を有するものである。

【0037】本発明のポリ(置換ビフェニレンビニレン)類を含有する発光性組成物は、クロロホルムなどの溶媒に溶解させた溶液状としてもよいし、それをフィルム状にしたものでもよく、また、アクリル系ポリマーなどとの分散混合物であってもよい。さらにこれを発光体として光学製品に用いる場合には、溶媒中に溶かして用いてもよいし、溶液中からキャストしたフィルムとして用いてもよいし、蒸着、スパッタリング等の方法で真空中で堆積した膜として用いてもよいし、また、ポリ(メタクリル酸メチル)等の汎用ポリマー中に分散させて用いてもよい。

【0038】また、本発明の式(I)で表されるポリ(置換ビフェニレンビニレン)類は、液晶性を示し、液晶化合物として有用である。例えば、次の実施例におけるポリマー3( $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び、 $R^4$ が $n$ -オクチル基であり、 $R^5$ 及び $R^6$ が水素原子である場合の高分子化合物)や、ポリマー5( $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び、 $R^4$ が\*

\*水素原子であり、 $R^5$ 及び $R^6$ が $n$ -ヘキシル基である場合の高分子化合物)は、配向性を持ち高分子液晶としての特性を示した。本発明の液晶組成物は、本発明の前記化合物を単独で使用することもできるし、また、他の液晶性化合物の1種以上と混合して使用することもできる。本発明の液晶組成物は、これらの1種又は2種以上の液晶性化合物のほかさらに他の添加成分を含有させることもできる。

【0039】

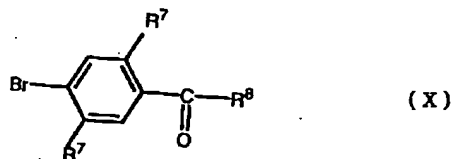
【実施例】以下、本発明について、さらに具体的かつ詳細に実施例を用いて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0040】実施例1 (モノマーの合成)

次式(X)

【0041】

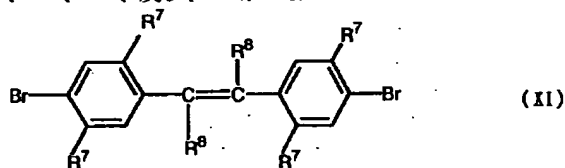
【化14】



【0042】(式中、 $R^7$ 及び $R^8$ は、水素原子又は下記のアシル基を示す。)で表される各々の化合物を用いて、当該化合物1モルに対して、1.5モルのTiCl<sub>4</sub>(トルエン中の1MのTiCl<sub>4</sub>溶液として用いた)、3モルの粉末状亜鉛を使用して、前記の反応式(IX)に示すマクマリー還元反応(McMurry還元反応)を行い、それぞれに対応する次式(XI)

【0043】

【化15】



【0044】(式中、 $R^7$ 及び $R^8$ は、水素原子又は下記のアシル基を示す。)で表される各々の原料化合物に対応するジプロモ体を得た。すなわち、ジオキサンにTiCl<sub>4</sub>のトルエン溶液を加え、ここに式(XI)で示され\*

※る化合物を加えた後に、0℃において粉末状亜鉛を加えた。この混合物を還流下、4時間反応させた後に室温に戻し、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の水溶液を加え反応を停止した後にジエチルエーテルで抽出した。抽出液をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥

した後に再結晶した。また、必要に応じて、再結晶前にシリカゲルカラムを通して精製した。このようにして、次の「表1」に示すモノマー1から5の5種類のモノマ\*

\*ーを合成した。

【0045】

【表1】

モノマー	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	収率(%)	状態
モノマー1	H	H	73	白色結晶
モノマー2	CH <sub>3</sub>	H	80	黄色結晶
モノマー3	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	70	黄色結晶
モノマー4	H	CH <sub>3</sub>	50	白色結晶
モノマー5	H	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	90	白色液体

【0046】これらのモノマーの分析は、元素分析、<sup>1</sup>H-NMR法、IR法により行い、分子構造と一致する結果が得られた。なお、モノマー3の原料となる4-プロモ-2、5-ジオクチルベンズアルデヒドは、予め合成した1,4-ジプロモ-ジオクチルベンゼンを無水エーテル中でブチリチウムと反応させた後にさらにN,N-ジメチルホルムアミドと反応させる方法により合成単離(収率71%)した。また、モノマー5の原料となる1-(4-プロモフェニル)-1-ヘプタノンは、プロモベンゼンとヘプタン酸クロリドとのAlCl<sub>3</sub>存在下における、フリーデルクラフツ反応(Friedel-Crafts反応)により合成した。

【0047】実施例2 (ポリマーの合成)

実施例1で得られたジプロモ体であるモノマー1ないしモノマー5について、ゼロ価ニッケル錯体を脱ハロゲン化剤とする重合(前記の反応式(VIII)及び特願昭63※

20※-159635号を参照。)を行った。すなわち、該モノマー1モルに対し、1.2モルのビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)、1.2モルの2,2'-ビピリジル及び1,5-シクロオクタジエンを加え、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中60℃で反応させポリマーを得た(反応時間は、モノマー5以外は48時間、モノマー5は12時間であった。)。このポリマーをアンモニア水、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム水溶液、水、メタノール等で洗浄し重合体を得た。収率は90~96%であった。モノマー1ないし5から得られたポリマーを各々ポリマー1ないし5として、以下の分析値、<sup>1</sup>H-NMRデータ(CDC13中)、IRデータ(KBr法)、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法(ポリスチレン基準)による分子量測定により同定した。

【0048】

ポリマー1(比較例) :

元素分析 実測値 C, 87.6% ; H, 5.9%

計算値 C, 88.1% ; H, 6.0%

((C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> · 0.7H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>として)

IR (cm<sup>-1</sup>) : 3450w, 3030w, 1595w, 1500s, 1405w, 970s, 820s, 535m (w, s, mは各々、弱い、強い、中程度の吸収を表す)。また、このIRスペクトルにはモノマー1に見られた1005cm<sup>-1</sup>のC-Br伸縮吸収はほとんど★

40★見られず、脱ハロゲン化重合が進行していることが分かった。

ポリマー1は、溶媒にほとんど不溶であり、NMR法による同定及び分子量測定はできなかった。

【0049】

ポリマー2 :

元素分析 実測値 C, 86.6% ; H, 8.3%

計算値 C, 86.9% ; H, 7.9%

((C<sub>18</sub>H<sub>18</sub> · 0.8H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>として)

<sup>1</sup>H-NMR (δ, ppm) : 2.4(12H), 6.8-7.5(6H)。

☆IR (cm<sup>-1</sup>) : 3450m, 3040w(肩ピーク), 2860-3000(多重ピーク、s又はm),



15

16

1605w, 1495s, 1450s, 1035m, 9 \*各々1410、2030であった。  
60s, 885m 【0050】

数平均分子量 (Mn) 及び重量平均分子量 (Mw) は、\*

ポリマー3 :

元素分析 実測値 C, 87.1% ; H, 11.9%

計算値 C, 88.1% ; H, 11.9%

((C<sub>46</sub>H<sub>74</sub>)<sub>n</sub>として)

<sup>1</sup>H-NMR (δ, ppm) : 0.8 (12H), ※s, 2845s, 1480w, 1460s, 960m,

1.0-1.8 (48H), 2.3-2.8 (8H), 895m

6.8-7.6 (6H)

10 Mn, Mwは、各々3780、6250であった。

IR (cm<sup>-1</sup>) : 3005w (肩ピーク), 2910※ 【0051】

ポリマー4 :

元素分析 実測値 C, 89.9% ; H, 6.9%

計算値 C, 90.0% ; H, 7.0%

((C<sub>16</sub>H<sub>14</sub> · 0.2H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>として)

<sup>1</sup>H-NMR (ppm) : 1.9-2.3 (6 ★s, 1380m, 720s

H), 6.8-7.7 (8H)

Mn, Mwは、各々1940、2960であった。

IR (cm<sup>-1</sup>) : 3450w, 3060w, 3010 【0052】

m, 2970w, 2900m, 2850w, 1485 ★

ポリマー5 :

元素分析 実測値 C, 88.8% ; H, 10.0%

計算値 C, 89.2% ; H, 9.9%

((C<sub>26</sub>H<sub>34</sub> · 0.2H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>として)

<sup>1</sup>H-NMR (ppm) : 0.8 (6H), 1.0  
-1.6 (16H), 2.5 (4H), 6.8-7.6  
(8H)

IR (cm<sup>-1</sup>) : 3450w, 3080w, 3030w, 2840-2970 (多重ピーク、s又はm),  
1495s, 1470s, 1120m, 1000s, 825s

Mn, Mwは、各々2670、3700であった。

【0053】さらに、モノマー4を用いる重合において、マグネシウムを脱ハロゲン化剤として用い、NiCl<sub>2</sub>を触媒として用い、乾燥テトラヒドロフラン中で重合(60℃で48時間)を行った(特願昭51-072322号参照)。その結果、ポリマー4とほとんど同じIRスペクトルを示す重合体が80%の収率で得られた。

【0054】実施例3 (溶解性試験)

実施例2で得られた重合体のうち、ポリマー1(比較例)は、クロロホルム、テトラヒドロフラン、トルエ

☆ン、N、N-ジメチルホルムアミド等の各種溶媒に実質的に不溶であり、クロロホルム溶液はわずかに着色(吸収極大343nmにおける吸光度は0.04程度)するのみであった。これに対して、本発明のポリマー2、3、4、及び、5はいずれもクロロホルム、テトラヒドロフラン、トルエン、N、N-ジメチルホルムアミドに可溶であった。このように、フェニレン基又はビニレン基へのアルキル基などの置換基を導入することによりポリマーの溶解性が著しく増大することが判った。

【0055】実施例4 (蛍光の測定)

モノマー1から5までを用いて得られたポリマー1から5までについて、クロロホルム溶液及びクロロホルムからキャストして得られたフィルムについて蛍光を測定した。各々の結果をそれぞれ「表2」及び「表3」に示す。

【0056】

【表2】

☆

17 ポリマー	吸収極大 (nm)	蛍光発光極大 (nm)	18 蛍光の量子収率 (%)
ポリマー1 (比較例)	348	425	51
ポリマー2	325	407	35
ポリマー3	330	404	40
ポリマー4	285	393	0.5
ポリマー5	285	424	1.6
ポリマー5'	274	399	1.5

【0057】

\* \* 【表3】

ポリマー	吸収極大 (nm)	蛍光発光極大 (nm)	蛍光の量子収率 (%)
ポリマー1 (比較例)	303	485	2.1
ポリマー2	331	426	1.7
ポリマー3	319	418	21
ポリマー4	287	460	3.9
ポリマー5	286	456	3.5

【0058】表2に示されるように、本発明のポリマー2及び3は比較例のポリマー1に比べて、クロロホルム中において蛍光収率の低下がみられるが、実用的な範囲においては問題にならないことがわかった。また、本発明のポリマー4及び5はクロロホルム中での蛍光収率は著しく低下するが、キャストフィルムにおいては低下しないことがわかった。このように、本発明のポリマー2、3、4、及び、5は、溶解性を増大したのみならず、蛍光収率もそれほど減少しないことが分かった。

【0059】実施例5 (ポリマーの熱安定性)

モノマー1ないし5から得られるポリマー1ないし5について、窒素下の熱重量分析によって、5%の重量減少※50

※を起す温度を測定した。その結果、ポリマー1、2、3、4、5について、各々389℃、348℃、417℃、368℃、425℃が得られ、本発明のポリマー2、3、4、及び、5も高い熱安定性を有することが分かった。

【0060】実施例6 (ポリマーの粉末X線回折)  
ポリマー3の粉末X線回折を行った。ポリマー3は、 $2\theta$  (CuK $\alpha$ )=4.49° (d=19.7オングストローム)に鋭いピークを示し、 $2\theta$ ≈19.7° (d≈4.5オングストローム)にブロードなピークを示した。この結果は、ポリマー3の主鎖中の炭素-炭素二重結合がトランス構造をとり、ビフェニル基の部分で多少

のねじれが生じているとしてもポリマー分子全体としてはほぼ剛直な平面構造を有し、このような平面状のポリマー分子が隣り合って整然と集合している状態になっていることを示している。粉末X線回折の結果の $d=1$

9.7オングストロームは、側鎖アルキル基などによりポリマー分子鎖が隔てられている距離を示しており、 $d$

$\approx$ 約4.5オングストロームはポリマー分子面間の距離

を示していると考えられる。このように、ポリマー3

は、ほぼ剛直な平面構造を保ちつつ、整然とポリマー分子が

整列した構造を有していることが判明した。また、

ポリマー5についても同様に粉末X線回折を行ったところ、 $2\theta$  (CuK $\alpha$ ) $\approx$ 約18.1° ( $d=4.9$ オング

ストローム)のところにブロードなピークが観察され、

このものもポリマー3と同様に整然とした構造を有する

ことが判明した。

【0061】実施例7 (ポリマーの液晶性)

実施例6によりポリマー3が配向性を有し、高分子液晶

としての特性を示すことが明らかとされたが、これをよ

り具体的に試験することにした。ポリマー3を100℃に加熱し、ガラス板上にスパチュラで塗りつけ、室温に戻した後、直交ニコル下で光の透過を観察した。ポリマー3は明瞭に光の透過部が認められ、高分子液晶に特徴的な挙動が確認された。同様に、ポリマー5についても光の透過部が認められる。

【0062】

【発明の効果】本発明は、各種の溶媒に対する優れた溶

解性を有し、成型性に優れているのみならず、蛍光収率

においても十分な性能を有し、高分子液晶性を有し、さ

らに熱安定性にも優れているポリ(置換ビフェニレンビ

ニレン)類を提供するものである。また、本発明のポリ

(置換ビフェニレンビニレン)類は、簡便で工業的な方

法でかつ高収率で製造することができる。したがって、

本発明は実用的な発光体組成物及び高分子液晶組成物を

提供するものであり、優れた光学製品を提供するもので

ある。